



PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET

Ans. 9962/1956 inkom den 2/11 1956 utlagd den 9/8 1965

AB KANTHAL, HALLSTAHAMMAR

**Sätt att framställa sintrade kroppar såsom elektriska upphettningselement,
huvudsakligen bestående av MoSi_2**

Uppfinnare: N G Schrewelius

Föreliggande uppfinning hänför sig till ett sätt att framställa av pulver pressade sintrade kroppar såsom elektriska upphettningselement och dylikt, huvudsakligen bestående av MoSi_2 och en mindre del oxidmaterial, innehållande Al_2O_3 och SiO_2 , vilka kroppar färdigsintras i oxiderande atmosfär. Uppfinningen har särskilt till ändamål att åstadkomma en i sinterkroppen likformigt fördelad glasartad massa.

Uppfinningen utnyttjar härvid den i och för sig kända metoden, att vid sintringen av silicider använda vissa svällbara leror, som innehålla mineralet bentonit, eller andra sådana leror av montmorillonitgruppen, såsom beidellit och saponit.

Enligt uppfinningen blandas pulverformig finmalen molybdensilicid med likaså finfördelat plastiskt lermaterial av montmorillonitgruppen, suspenderat i en polär vätska, såsom vatten, varpå blandningen formas och på i och för sig känt sätt försintras i vätska och den därvid erhållna porösa försintrade formkroppen färdigsintras i luft vid temperaturer på c:a 1600°C , varvid det därvid smälta lermaterialet och den av siliciden eventuellt bildad kiseldioxid tillsammans utfylla formkroppens porer och förhindra silicidens korntillväxt vid höga temperaturer. Härigenom har det för första gången blivit möjligt att på enkelt sätt framställa porfria upphettningselement och liknande sinterkroppar med tillfredsställande och varaktig hållbarhet.

Då det i följande beskrivning talas om bentonit, inbegripas härunder även ovannämnda andra svällbara leror ur montmorillonitgruppen. Bentonit i torrt tillstånd föreligger i form av ytterst tunna kristallblad. Då bentonit blandas

med vatten eller andra vätskor med hög dielektricitetskonstant antränga vätskemolekyler mellan bladen och skilja dem åt, varigenom bentoniten sväller. Detta medför en mycket hög plastisk formbarhet hos materialet. Den keramiska industrien använder sig sedan länge av denna plastiska formbarhet för att framställa formkroppar av magra keramiska material, såsom kiselkarbid, kvarts osv.

Det har tidigare föreslagits att utföra försintring i dissocierad NH_3 och slutsintring i oxiderande atmosfär. Företagna prov ha emellertid visat, att en försintring i en sådan atmosfär icke är lämplig i föreliggande fall, enär NH_3 förorsakar nitridbildning och sönderfall hos den sintrade MoSi_2 -kroppen. I själva verket är det vid kombinationen av bentonittillsatsen, försintringen i vätska och färdigsintring i luft vid c:a 1600°C som MoSi_2 -produkten med hög oxidationsbeständighet och mekanisk hållfasthet kunna erhållas.

I detta sammanhang hänvisas även till t. ex. den svenska patentskriften 155 836, varav framgår, att det är känt att vid tillverkning av formade och sintrade MoSi_2 -kroppar tillsätta SiO_2 -material och att härvid sintra i en skyddsatmosfär, vanligen H_2 , argon eller vakuum, och sedan tillföra en oxiderande gas.

Vid uppfinningens praktiska utförande blandas ett finfördelat pulver av molybdensilicid med en ringa mängd sväld bentonit. Den sålunda erhållna produkten kan formas genom vanliga pulvermetallurgiska eller keramiska förfaranden, såsom t. ex. strängpressning, pressning eller sprutgjutning, varpå de erhållna formkropparna sintras i två steg enligt vad ovan framhållits. Sintringen bör ske vid en temperatur, som är högre än bentonit-

Dupl. kl. 21 c: 55/01; 21 h: 1; 80 b: 8/16; 80 b: 8/22; 80 c: 17/50

tens smältpunkt och som fordras för att man skall erhålla en mycket tät produkt.

Det har visat sig vara fördelaktigt att använda ett i möjligaste mån finfördelat utgångsmaterial, lämpligen med kornstorlekar, som endast föga överskrida 1 mikron. Bentonitmängden bör väljas större, ju mindre molybdendisilicidens kornstorlekar äro.

Sintring av en blandning av till 5 mikron finmalen molybdendisilicid (MoSi_2) med c:a 5 vikt-% sväld bentonit vid 1600° resulterar i en mycket värdefull, värmebeständig och oxidationsbeständig produkt. Denna uppvisar i förhållande till ren MoSi_2 flera fördelaktiga egenskaper, såsom bättre plasticitet vid höga temperaturer, mycket ringa kornstillväxt samt god svetsbarhet. Den mekaniska hållfastheten hos ett enligt uppfinningen av MoSi_2 och bentonit framställt sintrat material är ungefär dubbelt så hög som den vid ett av ren molybdendisilicid framställt material. Alltefter mängden bentonit och kornstorleken kan vid ovannämnda exempel en hållfasthet vid ren MoSi_2 av 20 kp/mm² höjas till 60 kp/mm².

Räknad på torrsvikt är blandningens bentonithalt mellan 0,2 och 20 %, varvid procenttalet är beroende av kornstorleken hos MoSi_2 och närmare bestämt omvänt proportionellt mot denna.

Formkroppar, vilka innehålla fuktig lera och torkas, ha redan i detta tillstånd en avsevärd mekanisk hållfasthet, vilket är av betydelse, särskilt vid framställning av stora

Vid genomförandet av förfarandet enligt uppfinningen har det visat sig att MoSi_2 vid sintring i luft eller en annan, syrgas innehållande atmosfär oxideras delvis så att en tunn kisel-dioxidfilm bildas, vilken reagerar med den tillsatta bentoniten under bildning av ett silikat, som har en lägre smältpunkt än kisel-dioxiden och bildar ett kornstillväxten hindrande gränsskikt.

Utföringsexempel

Molybdendisilicid (MoSi_2), som framställts genom reaktion mellan molybdenspulver och kiselpulver i en vätgasatmosfär krossas och males därefter under 120 timmar i kulkvarnar med kuler av hårdmetall. Varje kvarn beskickas med 4,5 kg silicid. Det bildade silicidpulvret torkas under vakuum. Pulvrets kornstorleksfördelning är följande: 100 % finare än 10 mikron och 50 % finare än 3 mikron. En typisk analys är 63,0 % Mo, 36,6 % Si och 0,4 % Fe.

Av detta MoSi_2 -pulver blandas 100 delar med 5 delar wyoming-bentonit och försättes med vatten till dess att blandningen lätt kan bearbetas. Denna bentonit har följande ge-

nomsnittliga sammansättning, nämligen 60 % SiO_2 , 20 % Al_2O_3 , 15 % H_2O och 5 % främmande ämnen, såsom Fe_2O_3 , CaO , MgO och Na_2O . Den plastiska blandningen knådas i vakuum under 48 timmar i en knådmaskin, under vilken behandling fuktighetshalten nedgår till 8 vikt-%. I en strängpress utmatas stavar av önskade längder och med en diameter av 7 eller 14 mm. Stavarna torkas och försintras i ren vätgas (högst 0,5 volym-% O_2) vid 1000°C och skjutas sedan genom en ugn vid 1200° till 1400°C . Efter denna behandling, vilken likaså utföres i ren vätgas, besitta stavarna en så stor hållfasthet att de utan svårighet kunna handhas. Stavarnas porositet uppgår nu till 15–20 volym-%. En typisk analys är följande: 59,7 % Mo, 36,0 % Si, 0,7 Al, 0,7 Fe och 0,2 föroreningar, varvid resten eller 2,2 % består av syre. Den mineralogiska sammansättningen är 91 volym-% MoSi_2 och 9 volym-% glas, som i huvudsak utgöres av smält bentonit.

En elektrisk ström bringas att passera genom de försintrade stavarna för att inom ett fåtal minuter hetta upp dessa i luft till 1600°C och härigenom färdigsintra stavarna. Produkten har då en porositet av mellan 0 och 5 % motsvarande en täthet av 5,6 g/cm³. Böjningshållfastheten vid rumstemperatur är 50 kp/mm² gentemot ungefär 20 kp/mm² vid ren MoSi_2 . En typisk analys är följande 57,7 % Mo, 34,9 % Si, 0,7 % Al, 0,7 % Fe och 0,2 % föroreningar, varvid resten på 5,8 % utgöres av syre. Den mineralogiska sammansättningen är 82 volym-% MoSi_2 och 18 volym-% glas. Glasfasen är en reaktionsprodukt av smält bentonit och SiO_2 som bildats genom oxidation av silicider. Denna keramiska beståndsdel är mycket viktig, enär den förebygger silicidens kornstillväxt vid höga temperaturer. Vid 1600°C kunna de nyframställda, luftsintrade stavarna underkastas varje godtycklig formning. Efter några timmars upphettning äger emellertid en reaktion rum i materialet, vilken kan innebära en härdning av glasfasen genom att alkali bortgår under sintringen, varav den praktiska följden blir att formkroppen sedan icke kan utsättas för någon ytterligare deformation utan bibehåller sin erhållna form.

Patentanspråk:

1. Sätt att framställa av pulver pressade sintrade kroppar såsom elektriska upphettningselement och dylikt, huvudsakligen bestående av MoSi_2 och en mindre del oxidmaterial, innehållande Al_2O_3 och SiO_2 , vilka kroppar färdigsintras i oxiderande atmosfär, känne-

tecknat därav, att pulverformig finmalen molybdensilicid blandas med likaså finfördelat plastiskt lermaterial av montmorillonitgruppen, suspenderat i en polär vätska, såsom vatten, att blandningen formas och på i och för sig känt sätt försintras i vätgas och att den därvid erhållna porösa försintrade formkroppen sedan färdigsintras i luft vid temperaturer på c:a 1600° C, varvid det därvid smälta lermaterialet och av siliciden eventuellt bildad kiseldioxid tillsammans utfylla formkroppens porer och förhindra silicidens korn tillväxt vid höga temperaturer.

2. Sätt enligt patentanspråket 1, kännetecknat därav, att molybdensilicidens kornstorlek föga överstiger 1 mikron.

3. Sätt enligt patentanspråket 1 eller 2, kännetecknat därav, att som lermaterial användes bentonit.

Anförda publikationer:

Patentskrifter från

Sverige 112 974, 155 836; Frankrike 809 961, 827 501, 997 160; Schweiz 205 098; Storbritannien 725 577; USA 2 118 789.

Ombud:

Civiling. I Bergensträhle, Stockholm

THIS PAGE BLANK (USPIC,